

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 20 SEP 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 40 639.5

**Anmeldetag:**

03. September 2003

**Anmelder/Inhaber:**

MAVIG GmbH, 81829 München/DE

Erstanmelder: Dr. Heinrich Eder,  
81243 München/DE

**Bezeichnung:**

Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke  
mit weitem Energieanwendungsbereich

**IPC:**

G 21 F 1/00

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. August 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

HöB

## BLEI-ERSATZMATERIAL FÜR STRAHLENSCHUTZZWECKE MIT WEITEM ENERGIEANWENDUNGSBEREICH

Die Erfindung betrifft ein Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-140 kV.

Herkömmliche Strahlenschutzkleidung zur Anwendung in der Röntgendiagnostik enthält meist Blei oder Bleioxid als Schutzmaterial.

Eine Substitution dieses Schutzmaterials gegen andere Materialien ist insbesondere aus folgenden Gründen wünschenswert:

Zum einen führt Blei und seine Verarbeitung aufgrund seiner Toxizität zu einer hohen Umweltbelastung, zum anderen führt Blei aufgrund seines sehr hohen Gewichts notwendigerweise zu einem sehr hohen Gewicht der Schutzkleidung und damit zu einer starken physischen Belastung des Anwenders. Beim Tragen von Schutzkleidung, beispielsweise bei medizinischen Operationen, ist das Gewicht für den Tragekomfort und die physische Belastung des Arztes und des Assistenzpersonals von großer Bedeutung.

Deshalb wird seit Jahren nach einem Ersatzmaterial für Blei beim Strahlenschutz gesucht. Dabei wird vorwiegend der Einsatz von chemischen Elementen oder deren Verbindungen mit der Ordnungszahl von 50 bis 76 vorgeschlagen.

Die DE 199 55 192 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Strahlungsschutzmaterials aus einem Polymer als Matrixmaterial und dem Pulver eines Metalls hoher Ordnungszahl.

Die DE 201 00 267 U1 beschreibt ein hochelastisches, leichtes, flexibles, gummiartiges Strahlenschutzmaterial, wobei Zusätze von chemischen Elementen und deren Oxide mit einer Ordnungszahl größer gleich 50 zu einem speziellen Polymer gegeben werden.

Zur Gewichtsreduzierung gegenüber herkömmlichen Bleischürzen wird in der EP 0 371 699 A1 ein Material vorgeschlagen, das ebenfalls neben einem Polymer als Matrix Elemente höherer Ordnungszahl aufweist. Dabei wird eine große Anzahl von Metallen genannt.

Die DE 102 34 159.1 beschreibt ein Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-125 kV.

Je nach eingesetzten Elementen zeigt der Schwächungsgrad bzw. der Bleigleichwert (International Standard IEC 61331-1, Protective devices against diagnostic medical X-radiation) des jeweiligen Materials eine teilweise sehr ausgeprägte Abhängigkeit von der Strahlenenergie, die eine Funktion der Spannung der Röntgenröhre ist.

Die bekannten Strahlenschutzkleidungen aus bleifreiem Material besitzen deshalb gegenüber Blei einen mehr oder minder starken Abfall der Absorption unterhalb von 70 kV und über 110 kV, insbesondere über 125 kV. Das heißt, zur Erzielung der gleichen Abschirmwirkung, wie bei bleihaltigem Material ist für diesen Bereich der Röhrenspannung ein höheres Flächengewicht der Schutzkleidung erforderlich.

Deshalb ist der Anwendungsbereich von handelsüblicher bleifreier Strahlenschutzkleidung in der Regel eingeschränkt.

Um Blei für Strahlenschutz Zwecke substituieren zu können, ist ein in Bezug auf Blei möglichst gleichartiges Absorptionsverhalten über einen größeren Energiebereich erforderlich, da Strahlenschutzstoffe üblicherweise nach dem Bleigleichwert eingestuft werden und die Strahlenschutzberechnungen häufig auf Bleigleichwerten basieren.

Unter Gesamtleigleichwert bei einem schichtenförmigen Aufbau eines Blei-Ersatzmaterials versteht man den Bleigleichwert der Summe aller Schichten.

Bei bestimmten Röntgenanwendungen, wie der Computertomographie und bei Knochendichtemessungen, aber auch bei Gepäckprüfungsgeräten, treten Röntgenspannungen von bis zu 140 kV auf.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung besteht darin, Blei als Strahlenschutzmaterial hinsichtlich seiner Abschirmeigenschaften über einen weiten Energiebereich einer Röntgenröhre, also über einen großen Energiebereich zu ersetzen und dabei gleichzeitig eine möglichst große Gewichtsreduzierung zu erreichen. Dabei sollen ausschließlich gegenüber Blei umweltfreundlichere Materialien zum Einsatz kommen.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-140 kV gelöst, wobei das Blei-Ersatzmaterial 12-22 Gew.-% Matrixmaterial, 0-39 Gew.-% Zinn oder Zinn-Verbindungen, 0-60 Gew.-% Wolfram oder Wolfram-Verbindungen, 0-60 Gew.-% Wismut oder Wismut-Verbindungen umfasst und wobei höchstens einer der Bestandteile 0 Gew.-% beträgt. Die Mixtur erfasst Nenn-Gesamtbleigleichwerte von 0,25-2,0 mm.

Zur Lösung der Aufgabe war es deshalb erforderlich, eine Materialauswahl und deren Mengenauswahl aufzufinden, die die Röntgenstrahlung auch im hohen Energiebereich gut wirksam abschirmen kann.

In überraschender Weise wurde gefunden, dass sich die Absorptionswirkung bei hohen Energien durch hohe Anteile von Wolfram und/oder Wismut in dem Blei-Ersatzmaterial wesentlich verbessert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es 12-22 Gew.-% Matrixmaterial, 10-39 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 0-40 Gew.-% W oder W-Verbindungen und 0-40 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich bis 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 8 Gew.-%, eines oder mehrerer der folgenden Elemente Er, Ho, Dy, Tb, Gd oder ihrer Verbindungen umfasst.

In folgender Tabelle sind die Massen-Energieabsorptionskoeffizienten von Bleifrei-Schutzstoffen außerhalb der Absorptionskanten bei verschiedenen Photonenenergien dargestellt. Die bei der jeweiligen Energie vorteilhaft einzusetzenden Elemente sind unterstrichen.

Energie (keV)	Sn	Er	W	Bi
40	<u>9,83</u>	7,25	<u>9,24</u>	<u>12,55</u>
50	<u>6,31</u>	3,92	<u>5,05</u>	<u>7,00</u>
60	<u>4,21</u>	<u>4,34</u>	3,07	<u>4,32</u>
80	<u>2,10</u>	<u>3,02</u>	<u>2,88</u>	1,99
100	1,19	<u>1,99</u>	<u>2,10</u>	<u>1,95</u>
150	0,41	<u>0,81</u>	<u>0,94</u>	<u>1,07</u>

Durch das Blei-Ersatzmaterial, das zusätzlich eines oder mehrere der Elemente Er, Ho, Dy, Tb oder Gd umfasst, wird eine besonders starke Zunahme der Absorptionswirkung erreicht. Auf diese Weise kann das Gewicht der Schutzkleidung wesentlich gesenkt werden.

Zur Erzielung der beschriebenen Eigenschaften können nach der Tabelle die einzelnen Elemente so zusammengestellt werden, dass ein bestimmter Energiebereich abgedeckt wird oder dass sich ein möglichst gleichmäßiger Verlauf der Schwächung über einen größeren Energiebereich ergibt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich bis 20 Gew.-%,

insbesondere bevorzugt bis 8 Gew.%, eines oder mehrerer der folgenden Elemente Ta, Hf, Lu, Yb, Tm oder ihrer Verbindungen umfasst.

Bei den zusätzlich im Blei-Ersatzmaterial einsetzbaren Metallen Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Ta, Hf, Lu, Yb, Tm können auch Metalle mit einem relativ geringen Reinheitsgrad eingesetzt werden, wie sie als Abfallprodukt anfallen.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es einen Aufbau aus Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung aufweist.

Das Blei-Ersatzmaterial kann einen Aufbau aus mindestens zwei getrennten oder miteinander verbundenen Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung umfassen, wobei die vom Körper entferntere(n) Schicht(en) überwiegend die Elemente niedrigerer Ordnungszahl oder deren Verbindungen und die körpernahe(n) Schicht(en) überwiegend die Elemente höherer Ordnungszahl oder deren Verbindungen umfassen.

Des weiteren findet das Blei-Ersatzmaterial Verwendung im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-140 kV, vorzugsweise von 125,5-140 kV.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Die Figur 1 zeigt das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial mit 22 Gew.-% Zinn, 27 Gew.-% Wolfram, 4 Gew.-% Erbium und 15 Gew.-% Matrixmaterial. Dieses Blei-Ersatzmaterial ist in der Figur 1 mit 2 bezeichnet. Mit 1 ist ein marktübliches Material der Zusammensetzung 65 Gew.-% Antimon, 20 Gew.-% Wolfram und 15 Gew.-% Matrixmaterial bezeichnet.

Die Figur 1 zeigt einen Gewichtsvergleich von Blei-Ersatzmaterialien bei einem Nenn-Bleigleichwert von 0,5 mm.

Aus der Figur 1 ist ersichtlich, dass das zum Erreichen eines Nenn-Bleigleichwerts von 0,5 mm erforderliche Flächengewicht zwischen 100 und 140 kV bei dem erfindungsgemäßen Material nur um etwa 7% zunimmt, während die Zunahme bei dem Vergleichsmaterial erheblich größer ist.

#### Beispiel 2

Die Figur 2 zeigt das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial mit 20 Gew.-% Zinn, 36 Gew.-% Wolfram, 29 Gew.-% Wismut und 15 Gew.-% Matrixmaterial. Dieses Blei-Ersatzmaterial ist in der Figur 2 mit 2 bezeichnet. Mit 1 ist ein marktübliches Material der Zusammensetzung 70 Gew.-% Zinn, 10 Gew.-% Barium und 20 Gew.-% Matrixmaterial bezeichnet.

Die Figur 2 zeigt einen Gewichtsvergleich von Blei-Ersatzmaterialien bei einem Nenn-Bleigleichwert von 0,5 mm.

Aus der Figur 2 ist ersichtlich, dass das zum Erreichen eines Nenn-Bleigleichwerts von 0,5 mm erforderliche Flächengewicht zwischen 100 und 140 kV bei dem erfindungsgemäßen Material nur um etwa 9% zunimmt, während die Zunahme bei dem Vergleichsmaterial ca. 60% beträgt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-140 kV, wobei das Blei-Ersatzmaterial für Nenn-Gesamtbleigleichwerte von 0,25-2,0 mm 12-22 Gew.-% Matrixmaterial, 0-39 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 0-60 Gew.-% W oder W-Verbindungen, 0-60 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst und wobei höchstens einer der Bestandteile 0 Gew.-% beträgt.
2. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Blei-Ersatzmaterial 12-22 Gew.-% Matrixmaterial, 10-39 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 0-40 Gew.-% W oder W-Verbindungen und 0-40 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.
3. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer der folgenden Elemente Er, Ho, Dy, Tb, Gd oder ihrer Verbindungen umfasst.
4. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer der folgenden Elemente Er, Ho, Dy, Tb, Gd oder ihrer Verbindungen umfasst.
5. Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer der folgenden Elemente Ta, Hf, Lu, Yb, Tm oder ihrer Verbindungen umfasst.



6. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer der folgenden Elemente Ta, Hf, Lu, Yb, Tm oder ihrer Verbindungen umfasst.
7. Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Aufbau aus Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung umfasst.
8. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Aufbau aus mindestens zwei getrennten oder miteinander verbundenen Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung umfasst, wobei die vom Körper entferntere(n) Schicht(en) überwiegend die Elemente niedrigerer Ordnungszahl oder deren Verbindungen und die körpernahe(n) Schicht(en) überwiegend die Elemente höherer Ordnungszahl oder deren Verbindungen umfassen.
9. Verwendung des Blei-Ersatzmaterials nach einem der Ansprüche 1-8 für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-140 kV.
10. Verwendung des Blei-Ersatzmaterials nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 125,5-140 kV erfolgt.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke, wobei das Blei-Ersatzmaterial 12-22 Gew.-% Matrixmaterial, 0-39 Gew.-% Zinn oder Zinn-Verbindungen, 0-60 Gew.-% Wolfram oder Wolfram-Verbindungen, 0-60 Gew.-% Wismut oder Wismut-Verbindungen umfasst und wobei höchstens einer der Bestandteile 0 Gew.-% beträgt, für Nenn-Gesamtbleigleichwerte von 0,25-2,0 mm. Ferner betrifft die Erfindung ein Bleiersatzmaterial, das zusätzlich eines oder mehrere der Elemente Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Ta, Hf, Lu, Yb, Tm umfasst.

- 1: marktübliches Material (65% Sb, 20% W, 15% Matrix)  
 2: erfindungsgemäßes Material (22% Sn, 27% W, 32% Bi, 4% Er, 15% Matrix)

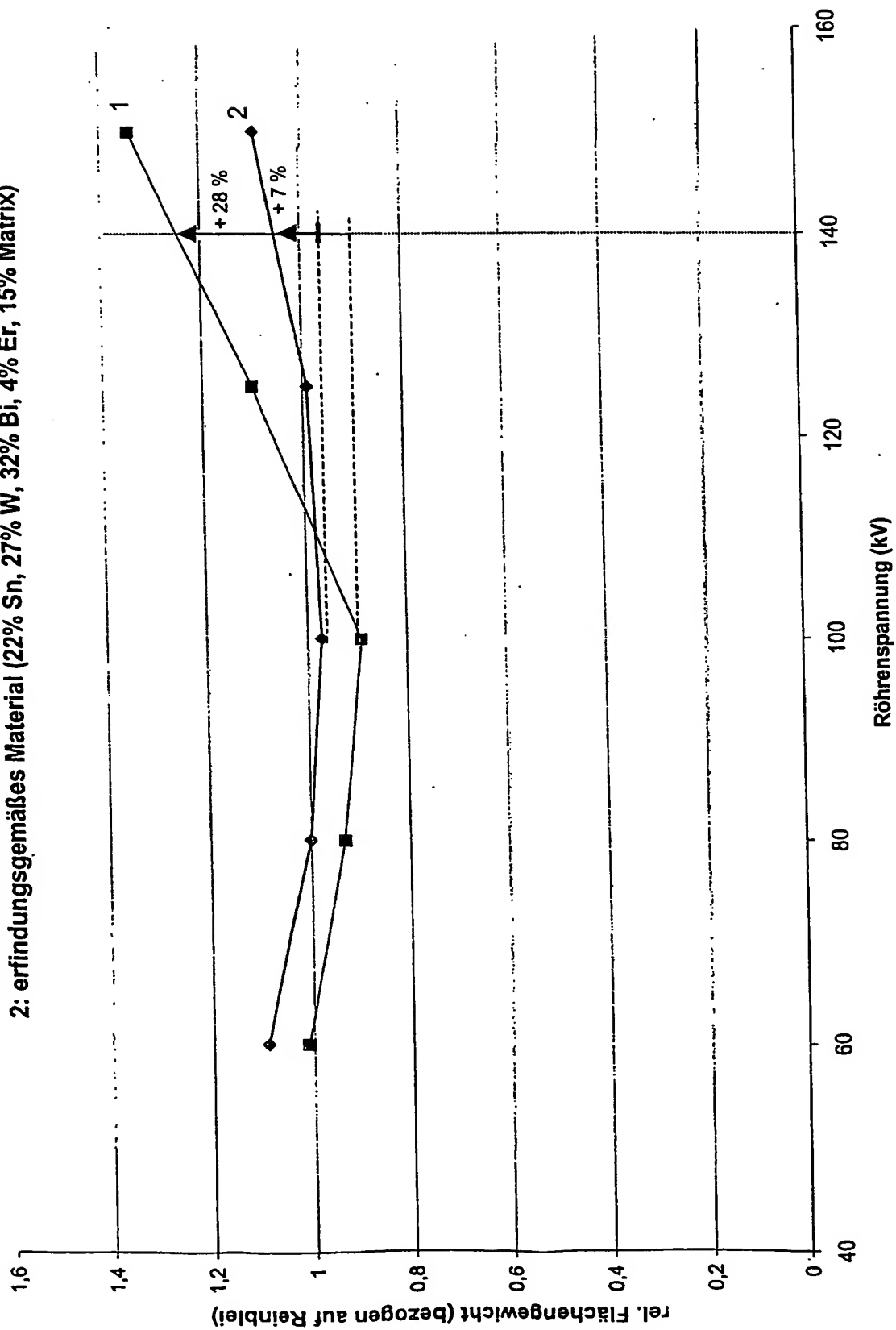


Fig. 1

- 1: marktübliches Material (70% Sn, 10 % Ba, 20% Matrix)  
 2: erfindungsgemäßes Material (20% Sn, 36% W, 29% Bi, 15% Matrix)

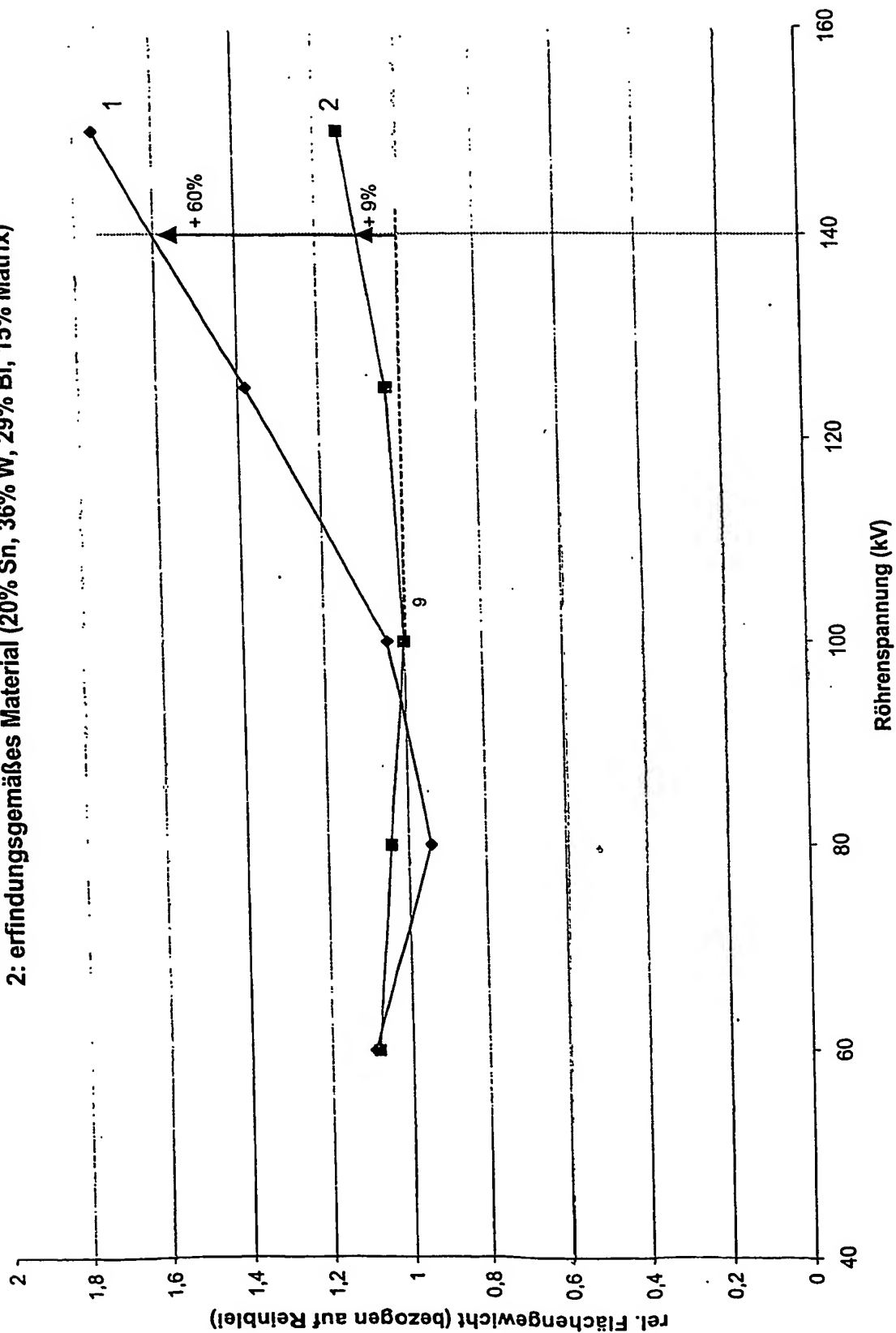


Fig. 2